

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-044205

(43)Date of publication of application : 14.02.1992

(51)Int.Cl.

H01G 9/05

H01G 9/04

(21)Application number : 02-148576

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 08.06.1990

(72)Inventor : NAITO KAZUMI
NAKAMURA HIDENORI**(54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR****(57)Abstract:**

PURPOSE: To allow a solid electrolytic capacitor constituted by successively forming a dielectric oxide coating layer, semiconductor layer, and conductive layer on the surface of an anode substrate composed of etched valve acting metallic foil to resist a transfer molding process by setting the thickness of the valve action metallic foil to at least 150 μm and etched depth from the surface of the foil to 40 μm or shallower.

CONSTITUTION: Any valve acting metallic foil which is made of aluminum or titanium or alloys made principally of aluminum or titanium can be used for the anode of this solid electrolytic capacitor. It is important to set the thickness of the foil to 150 μm or thicker. In addition, the etching to be performed to the metallic foil can be made by any method when the method impresses a direct, alternating, or pulse current in an aqueous solution containing chloride ions, it is important to set the etched depth from the surface of the foil to 40 μm or shallower. In addition, it is preferable to use the oxide layer of an anode substrate itself formed on the surface of the substrate for the coating layer formed on the entire surface of etched fine holes. Therefore, an excellent solid electrolytic capacitor can be obtained, because the capacity per unit volume becomes larger and the capacitor can remarkably resist a seal-molding pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平4-44205

⑫ Int. Cl.³H 01 G 9/05
9/04

識別記号

3 0 4

庁内整理番号

H 7924-5E
7924-5E

⑬ 公開 平成4年(1992)2月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 固体電解コンデンサ

⑮ 特 願 平2-148576

⑯ 出 願 平2(1990)6月8日

⑰ 発 明 者 内 藤 一 美 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑱ 発 明 者 中 村 英 則 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑳ 代 理 人 弁理士 寺 田 賢

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解コンデンサ

2. 特許請求の範囲

1. エッチング処理した非作用金属箔からなる陽極基体の表面に誘電体酸化皮膜層、半導体層および導電体層を順次形成してなる固体電解コンデンサにおいて、上記非作用金属箔の厚みが少なくとも150nmで、エッチングの深さが箔表面から40nm以下であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、固体電解コンデンサに関する。さらに詳しくは、単位体積あたりの容量が大きく、かつ圧縮強度が大きい非作用金属箔からなる固体電解コンデンサに関する。

〔従来の技術〕

一般に固体電解コンデンサ素子は、エッチング

酸化皮膜層を形成し、この誘電体酸化皮膜層の外面对向電極として二酸化マンガンの半導体層を形成し、さらに接触抵抗を減じるために銀ペースト等で導電体層を形成している。このようにして作製された固体電解コンデンサ素子は、エポキシ樹脂等で封止し固体電解コンデンサとして使用されている。

近年、電子機器の軽薄短小化に伴い、上述した固体電解コンデンサにおいても、形状をチップ化することによって実装密度を高めることが要求されている。一方、チップ状の電子部品を得る手法として、トランスファ成型は、作製された部品の寸法精度が良好なため広く採用されている。このトランスファ成型では、所定の金型内に配置された電子部品素子に、エポキシ樹脂等の樹脂を数10kg/cm²の圧力で移送して成型するものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、従来の非作用金属箔は、チップ状の電子部品素子を得ることを目的として作製したものでなく、

特開平4-44205(2)

設計思想で作製されているため箔厚は、せいぜい150 μ m前後のものが圧倒的に多かった。また箔厚が100 μ mを超えるものがあつたとしても、エッチングの深さを大きくとって、箔厚が大きくなったことによる単位体積あたりの容量減を防いでいた。この結果、前述したトランスファ成型を行えば、成型圧が約10 kg/cm^2 と高いために箔厚が100 μ m前後のものでは圧力に耐えられず、良品が得られにくいという問題点があつた。また箔厚が100 μ mを超えエッチングの深さを大きくとった箔を使用した場合、エッチングの深さの方向に奥深く半導体層を形成させることが一般には困難なため、箔内部に空間ができることにより、やはりトランスファ成型に耐えられないという問題点があつた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上述した問題点を解決するためになされたもので、その要旨は、エッチング処理した非作用金属箔からなる陽極基体の表面に誘電体酸化皮膜層、半導体層および導電体層を順次形成してなる固体電解コンデンサにおいて、上記非作用

金属箔の厚みが少なくとも150 μ mで、エッチングの深さが箔表面から40 μ m以下である固体電解コンデンサにある。

以下、本発明の固体電解コンデンサについて説明する。

本発明の固体電解コンデンサの陽極として用いられる非作用金属箔としては、例えばアルミニウム、タンタル、ニオブ、チタンおよびこれらを基質とする合金等非作用を有する金属箔がいずれも使用できる。

本発明に使用される非作用金属箔の箔厚は150 μ m以上であることが好ましい。箔厚が150 μ m未満だと、後述するように、作製した固体電解コンデンサ素子を封口する場合、成型圧力に耐えられず不良品を多数発生させる。また箔厚の最良型は、一概には決定できないが、通常400 μ m以上にすると後述するようにエッチングの深さを所定の値に固定するため、単位体積あたりの容量が小さくなり、目的とする経路短縮の固体電解コンデンサを得ることが困難になる。

次に、本発明の非作用金属箔に施されるエッチングは塩素イオンを含む水溶液中で直流、交流および/またはパルス電流を印加する従来公知の方法によって形成されるが、エッチングの深さは箔表面から40 μ m以下であることが必要である。エッチング幅が箔表面から40 μ mを超えると、後述する半導体層を、エッチング細孔の奥深くまで形成することが一般的には困難なため、その結果箔の内部に半導体層で満たされていない空間ができ、後述する封止成型時の成型圧力に耐え得ない。また、エッチングの深さは40 μ m以下であれば前述したようにエッチング細孔の奥深くまで半導体層を形成することができるため好都合であるが、あまりエッチングの深さを浅くすると容量が出なくなるため、あらかじめ行う予備実験により最適なエッチング深さを決定する必要がある、一般には20 μ m以上であることが好ましい。

本発明においてエッチング細孔全表面に沿って誘電体酸化皮膜層が形成される。誘電体酸化皮膜

の酸化物層であってもよく、或は陽極基体の表面上に設けられた他の誘電体酸化物からなる層であってもよいが、特に陽極基体自身の酸化物からなる層であることが好ましい。上記いずれの場合に於いても、誘電体酸化皮膜層を形成する方法としては、電解液を用いた陽極化成法など公知の方法を用いることができ、日本電器工業株式会社発行、「アルミニウム乾式電解コンデンサ」などに記載されている。

次に、上記誘電体酸化皮膜層の表面に半導体層を形成する。この半導体層は、従来公知の半導体層がいずれも使用できるが、例えば、特開昭62-256423号公報や特開昭63-54621号公報に記載されている二酸化鉛または二酸化鉛と硫酸鉛からなる半導体層を使用すると、作製した固体電解コンデンサの高周波性能が良好となる。また特開昭62-47109号公報に記載されている酸化剤と有機酸を用いて気相重合によってポリアニリン、ポリピロール等導電性高分子化合物の半導体層を使用

特開平4-44205(3)

されている酸化第2タリウムの半導体層を使用してもよい。次に上述の半導体層上に導電体層を形成するが、形成される導電体層は銀ペースト等従来公知の導電ペーストを用いて形成される。そして上述したように導電体層まで形成された固体電解コンデンサ素子は、例えばトランスファ成型によりエポキシ樹脂等の封止剤で封口され実用に使われる。

〔実施例〕

以下に実施例および比較例を示して本発明をさらに詳しく説明する。

箔厚並びにエッチングの深さを變えて実施例1～12および比較例1～12の試験を行った。

第1表に示した厚さを有するアルミニウム箔をそれぞれ塩酸5%中、60℃で交流によりエッチングした。そして各種アルミニウム箔の断面を走査型電子顕微鏡で観察し、エッチングの層の厚みすなわちエッチングの深さを測定してその値を第1表に示した。なお箔厚はマイクロゲージを用いて測定した。

型により圧力40kg/cm²で注入した。このようにして得られた固体電解コンデンサ20点の平均の電気特性値を第2表に示した。第2表中の不良率とは、成型後に固体電解コンデンサの電気特性が測定できないものの個数(不良個数)であり、その数値が大きいはど成型時の固体電解コンデンサにかかるダメージが大きいものと考察される。

このようにして得たエッチングを施したアルミニウム箔から各々3mm×5mmの小片を20枚切り出し、下記の処理を行った。まず前述した小片をりん酸およびりん酸アンモニウムの水溶液中で化成し、エッチング細孔に沿ってアルミナの誘電体酸化皮膜層を形成した。誘電体酸化皮膜層を有する小片1cm²あたりの容量をそれぞれ第1表に示した。

次に、小片の下部3mm×3mmの部分を用意した酢酸鉛三水和物2.4モル/l水溶液と過硫酸アンモニウム4モル/l水溶液の混合液に浸漬し、60℃で1時間反応させた。反応後、水で充分洗浄して半導体層を乾燥した。上述した反応をさらに3回繰り返して、誘電体酸化皮膜層の表面に二酸化鉛と硫酸鉛からなる半導体層を形成した。

次いで半導体層の上にカーボンペーストおよび銀ペーストを順に付着させ導電体層を形成した後、各素子を別に用意した厚さ0.1mmの鉄製のフレームに銀ペーストで接続した。さらに長さ7mm×幅4mm×深さ3mmのキャビティを持つ金型内にフレームを配置し、エポキシ樹脂をトランスファ成

第 1 表

	箔 厚 mm	エッチング の深さ mm	容 量 mm ² /cm ²
実施例 1	150	20	28
" 2	150	30	43
" 3	150	40	54
" 4	200	20	27
" 5	200	30	42
" 6	200	40	55
" 7	300	20	25
" 8	300	30	44
" 9	300	40	53
" 10	400	20	24
" 11	400	30	49
" 12	400	40	49
比較例 1	150	45	58
" 2	200	45	59
" 3	300	45	57
" 4	400	45	56
" 5	100	20	25
" 6	100	30	45
" 7	100	40	52
" 8	100	45	60
" 9	140	20	28
" 10	140	30	44
" 11	140	40	64
" 12	140	45	59

特開平4-44205 (4)

第 2 表

	不良率	容量*	$\tan \delta^{**}$
		μF	%
実施例 1	1	2.1	4.2
" 2	1	3.3	8.9
" 3	1	3.9	4.8
" 4	0	2.2	3.8
" 5	0	3.1	4.9
" 6	0	3.7	4.2
" 7	0	2.3	3.8
" 8	0	3.4	4.1
" 9	0	3.9	4.5
" 10	0	2.3	3.6
" 11	0	3.4	4.0
" 12	0	3.6	4.8
比較例 1	15	2.2	8.2
" 2	12	2.5	9.1
" 3	11	2.4	9.8
" 4	10	2.2	8.8
" 5	18	2.3	9.6
" 6	16	2.4	6.2
" 7	19	3.9	4.5
" 8	20	2.2	9.9
" 9	6	2.4	3.8
" 10	7	3.3	4.0
" 11	8	3.7	4.1
" 12	17	2.4	8.7

* 120Hz での値

** 10kHz での値

〔発明の効果〕

弁作用金属箔の箔厚を少なくとも 150 μm にし、さらにエッチングの深さを40 μm 以下にして誘電体酸化皮膜層、半導体層および導電体層を順次形成した固体電解コンデンサ素子は、単位体積あたりの容量が大きく、顧客に耐圧破壊圧力に耐え得るものであるので、良好な固体電解コンデンサとすることができる。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁護士 寺田 賢